

PCT/JP03/17007

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-379066

[ST. 10/C]: [JP2002-379066]

出 願 人
Applicant(s): 三井・デュポンフロロケミカル株式会社
松下電器産業株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

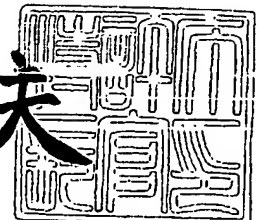
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3006400

【書類名】 特許願
【整理番号】 DF-010
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 27/18
C08K 7/08

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県清水市梅ヶ谷 1 6 7 - 4

【氏名】 水渕 一雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 谷村 浩

【特許出願人】

【識別番号】 000174851

【氏名又は名称】 三井・デュポンフロロケミカル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075524

【弁理士】

【氏名又は名称】 中嶋 重光

【選任した代理人】

【識別番号】 100070493

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059846

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808734

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッソ樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラフルオロエチレン重合体、酸化亜鉛ウイスキー、および平均粒径が $200\ \mu\text{m}$ 以下の粒状および／または平均繊維長が $500\ \mu\text{m}$ 以下の繊維状の充填材とからなることを特徴とするフッソ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記の樹脂組成物は、テトラフルオロエチレン重合体が $20\sim 90$ 重量%、酸化亜鉛ウイスキーが $5\sim 40$ 重量%、および充填材が $2\sim 40$ 重量%の割合で含有されている（ここで、前記 3 成分の合計量が 100 重量%になる）ことを特徴とする請求項 1 に記載のフッソ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記の酸化亜鉛ウイスキーは、テトラポット形状を有するものを含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフッソ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記の充填剤は、炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維、二硫化モリブデン、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の物質であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のフッソ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記の充填剤は、炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の物質であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のフッソ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、摺動性機械部品等の成形に適したフッ素樹脂組成物に関する。より詳細には、潤滑性を有し、かつ耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性に優れたフッ素樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

コンピュータ関連機器、事務用機器、あるいはオーディオビジュアル関連機器等の精密機械分野では、ギヤー、軸受、ベアリング、スリーブ、ロール、レール等の機械部品に摺動性のあるプラスチック製品が多く使われている。従来そのような摺動部品は、ポリオレフィン、ポリアミド、フッ素樹脂、ABS樹脂、ポリフェーレンサルファイド等の熱可塑性樹脂、あるいはエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、さらにはそれらにガラス繊維、炭素繊維、マイカ等の充填材を配合した樹脂組成物を原料に用いて成形し、各種形状の製品が製造されて来た。

【0003】

しかしながら、それらの部品の使用条件が厳しくなるにつれて、潤滑性や耐熱性を備えた上に、より摩擦摩耗しにくく、また高いストレス下でも変形し難い部品が求められてきている。その一つとして、特許第3041071号公報には、酸化亜鉛ウイスキーを充填材として含む樹脂組成物が、静電気拡散性および摺動性に優れていることから、電気部品等の成形材料に使用できる旨の記載がある。しかしながら、耐摩耗性および耐圧縮クリープ性と言う観点からみると、その成形品にはより一層の改良が望まれている。

【0004】

【特許文献1】

特許第3041071号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、潤滑性および耐熱性を保持した上に、さらに耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性に優れた摺動部品等の成形に適した樹脂組成物の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、テトラフルオロエチレン重合体、酸化亜鉛ウイスキー、および平均粒径が $200\mu\text{m}$ 以下の粒状および／または平均繊維長が $500\mu\text{m}$ 以下の繊維状の充填材とからなるフッ素樹脂組成物に関する。この組成物において、前記のテトラフルオロエチレン重合体が $20\sim 90$ 重量%、酸化亜鉛ウイスキーが $5\sim 40$ 重量%、および充填材が $2\sim 40$ 重量%の割合で含有されている（ここで、前記3成分の合計量が 100 重量%になる）ことが望ましい。このような樹脂組成物は、潤滑性、耐熱性、耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性に優れている。

【0007】

前記の酸化亜鉛ウイスキーとしては、テトラポット形状を有するものを含有していることが好ましく、また充填剤は、炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維、二硫化モリブデン、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイドからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質であることが望ましい。特に、充填剤は、炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維が好ましい。

【0008】

【発明の具体的説明】

次に、本発明に係わるフッ素樹脂組成物を構成する各要素について詳細に説明する。

【0009】

本発明に用いられるテトラフルオロエチレン重合体は、テトラフルオロエチレン（TFE）の単独重合体、またはTFEとそれと共重合可能なモノマーを $1\sim 10$ 重量%以下の割合で共重合したテトラフルオロエチレン重合体である。そのようなモノマーの例として、ヘキサフルオロプロピレンのような炭素数 $3\sim 6$ のパーフルオロアルケン、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）のような炭素数が $1\sim 6$ のアルキル基を有するパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、

あるいはクロロトリフルオロエチレン等を挙げることができる。TFEの単独重合体および前記した共重合体は、高融点を有することから、いずれも通常の成形条件下では溶融加工性を有さない。

【0010】

テトラフルオロエチレン重合体は、圧縮成形等の手段で成形可能な分子量を有している限り、摺動部品、電気電子部品、パッキング材等の成形材料として使用することができる。例えば、分子量の代わりに融点でその性状を表すと、融点が約327℃の重合体は、機械的強度および耐熱性が良好な摺動部品等用の成形樹脂として好適に使用することができる。

【0011】

また、このテトラフルオロエチレン重合体は、通常パウダー状態で各種製品の成形に使用され、その平均粒径は100 μm 以下、好ましくは5～100 μm 、より好ましくは10～50 μm の範囲が望ましい。平均粒径が前記の範囲にあるテトラフルオロエチレン重合体は、酸化亜鉛ウイスキーおよび各種充填剤との均一混合性に優れている。そのようなテトラフルオロエチレン重合体は、懸濁重合法または乳化重合法によって直接パウダー状に製造することができるし、また重合後一旦ペレットにしてから平均粒径を100 μm 以下に粉碎したものであってもよい。また、前記した平均粒径を有しているものであれば、市販のモールディンググレードのパウダーを使用することもできる。

【0012】

一方、酸化亜鉛ウイスキーは、特にその製造方法や形状が限定されるものではない。その一例を挙げると、表面に酸化膜が形成された金属亜鉛粉末を酸素を含む雰囲気下で加熱処理することによって製造することができ、得られたウイスキーは中心部から4方向へ向けて針状結晶が延びた、いわゆるテトラポット状の形状を有している。その針状部分の長さは、好ましくは3～200 μm 、また針状部分の基部径は、好ましくは0.1～10 μm である。このようなテトラポット状ウイスキーを含有しているものは、樹脂組成物を構成する各成分と混合する際に、あるいはその樹脂組成物の成形加工時に針状部分が部分的に破損しても、最終的な成形品の潤滑性、耐摩耗性、あるいは耐圧縮クリープ性等の物性への影響

はほとんど見られない。

【0013】

また、酸化亜鉛ウイスキーは、その表面がシラン系、クロム系、あるいはチタン系カップリング剤によって処理されていてもよい。特にシラン系カップリング剤によって酸化亜鉛ウイスキーが表面処理されていると、ポリテトラフルオロエチレン重合体粒子中への分散性を向上させることができる。そのようなテトラポット状の酸化亜鉛ウイスキーは、例えば松下アムテック株式会社より商品名パナテトラの名称で市販されており、容易に入手し利用することができる。

【0014】

前記した酸化亜鉛ウイスキーは、その特異な形状によって三次元的に強化された異方性の少ない組成物の形成に寄与し、その組成物からは寸法安定性が良好な成形品を製造することができる。また酸化亜鉛ウイスキーは、それ自身良好な導電性および熱伝導性を示すので、得られた成形品を摺動させた時に発生する摩擦熱を効果的に放散させることができる。このような酸化亜鉛ウイスキーが有する特性が、併用する他の充填材が有する諸特性と組み合わせられて相乗効果を発揮し、成形品の耐摩擦摩耗性や耐圧縮クリープ性を高めるものと思われる。さらに、酸化亜鉛ウイスキーは、そのモース硬度が約4であって、比較的軟らかい材料であることから、相手軟質材料の摩耗を低減させ、かつ自己摩耗も低減し、その上組成物のはみ出し変形に起因する損傷等による機能低下も防止することが可能になる。

【0015】

酸化亜鉛ウイスキーと共にテトラフルオロエチレン重合体に配合される充填材は、無機物質または有機物質であって、その平均粒径が $200\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\sim50\mu\text{m}$ の粒状、および／または平均繊維長が $500\mu\text{m}$ 以下の繊維状のものである。本発明では特に、炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維、二硫化モリブデン、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイドからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質が好ましい。中でも、炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維が好ましい。本発

明では、前記した平均粒径および／または平均繊維長を持つ充填剤であれば、市販品をそのまま使用することができる。

【0016】

樹脂組成物を構成する各成分の割合は、テトラフルオロエチレン重合体が好ましくは20～90重量%、より好ましくは25～80重量%、酸化亜鉛ウイスカーが好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%、および充填材が好ましくは2～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲にあることが望ましい。ここで、前記3成分の合計量が100重量%になる。各成分が前記の範囲内にあると、良好な潤滑性を保持した上で、耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性に優れた樹脂組成物を形成し、摺動部品等の成形に好適である。

【0017】

この樹脂組成物には、本発明の目的から逸脱しない範囲内で、酸化安定剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、顔料等の安定剤あるいは添加剤を配合することができる。本発明に係わる3成分に必要な応じて前記の安定剤や添加剤を加えた紛体を、ヘンシェルミキサーのような混合器を使用して均一混合することによって、本発明の樹脂組成物を得ることができる。

【0018】

このような紛体状の樹脂組成物からは、圧縮成形法や押出成形法等によって目的とする各種の摺動部品等を製造することができる。例えば、前記した樹脂組成物を圧縮成形法によって予備成形し、テトラフルオロエチレン重合体の融点以上の温度で焼成して一次成形品とし、その後、最終成形品の形状に応じて切削加工等を経て製品を製造することができる。

【0019】

【実施例】

本実施例を通して本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0020】

本実施例に用いた原料は次の通りであった。

(a) テトラフルオロエチレン単独重合体：PTFEと略記する。

平均粒径 $35\ \mu\text{m}$ 、融点 327°C

三井・デュポンフロロケミカル株式会社製品

モールディンググレード 商品名テフロン (登録商標) 7-J

【0021】

(b) 酸化亜鉛ウイスキー:

針状短繊維径 $0.2 \sim 30\ \mu\text{m}$ 、針状短繊維長 $2 \sim 50\ \mu\text{m}$

松下アムテック株式会社製品 商品名パナテトラ

【0022】

(c) 炭素繊維:

平均繊維径 $14.5\ \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $120\ \mu\text{m}$

呉羽化学工業株式会社製品

【0023】

(d) 銅粉:

平均粒径 $26\ \mu\text{m}$

福田金属箔粉工業株式会社製品

【0024】

(e) グラファイト:

平均粒径 $20\ \mu\text{m}$

オリエンタル産業株式会社製品

【0025】

(f) コークス紛:

平均粒径 $20\ \mu\text{m}$

日本カーボン株式会社製品

【0026】

(g) ガラス繊維:

平均繊維径 $10.5\ \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20\ \mu\text{m}$

日東紡績株式会社製品

【0027】

(実施例 1~5) (比較例 1~5)

テトラフルオロエチレン単独重合体に酸化亜鉛ウイスキーおよび各種の充填材を表1に記載した割合で配合し、ヘンシェルミキサーを用いて均一に混合して樹脂組成物を得た。得られた各樹脂組成物に付いて、700MPaの加圧下で予備成形し、引き続き370℃で3時間焼成し、直径50mm、高さ100mmの円柱状成形体を得た。

【0028】

各成形体に付いて、摩耗量、圧縮クリープ性および摺動温度を次に記す試験方法で測定し、その結果を表1に記した。

(1) 摩耗量:

前記の円柱状成形体から切削加工によって、外径25.7mm、内径20mm、高さ20mmのリングを製造し、それを試験片にした。2連式摩擦摩耗試験機(株式会社インテスコ製品)を用い、その試験片についてJIS K7218(A法)に準拠して摩耗量の測定を行なった。測定は、表1に記した相手材、荷重および摺動速度の各摩耗試験条件下で24時間摺動を行ない、試験終了後の摩耗量を摩耗係数および摩擦係数で表した。

【0029】

(2) 圧縮クリープ性:

前記の円柱状成形体から切削加工によって、縦、横、高さがそれぞれ12.7mmの立方体を製造し、それを試験片にした。6連式圧縮クリープ試験機(株式会社オリエンテック製品)を用い、ASTM D-621に準拠し、測定温度23℃、荷重140kgf/cm²の条件下で圧縮クリープ性を測定した。なお、表1について、MDは圧縮方向、CDは圧縮方向に対して直角である垂直方向を表す。また、永久変形の値は、全変形量から24時間後の回復量を引いた残りの値を示している。

【0030】

(3) 摺動温度:

オリエンテック製EFM-3F型機を用い、熱電対の先端を相手材の摺動面より約2mm位置にセットして測定を行なった。

【0031】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
材料組成 (重量%)												
・PTFE	80.0	70.0	55.0	57.0	70.0	100	90.0	80.0	90.0	70.0	67.0	80.0
・酸化亜鉛/ビスカー	10.0	15.0	20.0	10.0	10.0	-	10.0	20.0	-	-	-	-
・炭素繊維	10.0	15.0	10.0	-	-	-	10.0	-	-	15.0	-	-
・銅粉	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	15.0	-	-
・コークス粉	-	-	-	31.0	-	-	-	-	-	-	31.0	-
・グラファイト	-	-	-	02.0	-	-	-	-	-	-	2.0	-
・ガラス繊維	-	-	-	-	20.0	-	-	-	-	-	-	20.0
磨耗試験結果												
・試験条件												
・相手材 (*)	ADC-12	ADC-12	ADC-12	FC-25	SS-41	ADC-12	ADC-12	ADC-12	ADC-12	ADC-12	FC-25	SS-41
・荷重 (kg/cm ²)	8.0	8.0	8.0	6.0	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	6.0
・相対速度 (m/s)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
・摩擦係数 (※)	14.2	11.5	4.8	9.0	7.2	2791	14.1	5.9	46.0	12.1	49.3	12.6
・摩擦係数 (※)	0.256	0.193	0.255	0.28	0.36	0.185	0.203	0.285	0.252	0.244	0.348	0.37
・相対速度 (※)	76	75	83	78	93	73	80~82	88~90	95	85	133	140
・圧縮力 (※)												
・2.4時間磨耗 (MD)	6.4	4.9	3.5	3.5	11.2	14.0	11.0	7.7	9.4	5.8	4.9	12.4
・2.4時間磨耗 (CD)	7.6	5.3	3.2	3.1	13.3	15.8	12.1	9.5	13.2	6.0	3.9	13.7
・永久変形 (MD)	3.8	2.6	1.7	1.7	6.5	7.6	6.4	4.3	5.1	3.1	1.8	7.1
・永久変形 (CD)	3.8	2.9	1.7	1.4	7.8	8.6	6.9	5.7	7.1	3.0	1.8	8.2

※ 相手材 ADC-12 アルミニウム合金ダイカスト JIS H5302 (1976) 記載
 FC-25 ねずみ歯鉄品4種 JIS G5501 (1976) 記載
 SS-41 一般構造用圧延鋼材 JIS G3101 (1976) 記載
 *** 摩擦および磨耗係数の単位: cm³・sec/kg・m・hr

【0032】

表1の結果から明らかなように、テトラフルオロエチレン重合体、酸化亜鉛ウイスキー、および充填材から構成された各実施例の樹脂組成物は、テトラフルオロエチレン重合体のみ、それと各種の充填材から構成された各比較例の樹脂組成物と比較して、酸化亜鉛ウイスキーの寄与によって熱伝導率が極めて良好になることから、摺動温度を下げることができ、摩擦係数も低めに安定し、また摩耗係数も小さくなっており、圧縮クリープ性も小さな値を示していることがわかる。

【0033】

【発明の効果】

本発明に係わる樹脂組成物は、テトラフルオロエチレン重合体に酸化亜鉛ウイスキーおよび少なくとも1種の充填材が均一分散した組成物を構成していることから、良好な潤滑性を保持した上に、さらに耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性に優れている。またこの樹脂組成物は、安定した静電気拡散性を有しており、各種摺動部品、電気電子部品、パッキング材等の成形用原料樹脂として適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 潤滑性および耐熱性を保持した上に、さらに耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性に優れた摺動部品の成形に適した樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 テトラフルオロエチレン重合体、酸化亜鉛ウイスキー、および平均粒径が $200\ \mu\text{m}$ 以下の粒状および／または平均繊維長が $500\ \mu\text{m}$ 以下の繊維状の充填材とからなるフッ素樹脂組成物である。その酸化亜鉛ウイスキーとしては、テトラポット形状を有するものを含有していることが望ましく、また充填材としては炭素繊維、コークス紛、グラファイト紛、ブロンズ紛、銅紛、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の物質が好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 9 0 6 6
受付番号	5 0 2 0 1 9 8 2 3 7 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 9 0 6 6

ページ： 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 7 4 8 5 1]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 5 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区猿楽町 1 丁目 5 番 1 8 号

氏 名

三井・デュポンフロロケミカル株式会社

特願 2002-379066

ページ: 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏名

松下電器産業株式会社